

УДК 504.064.4:658.567.3:628.54

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК ИЗ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ ДЕТАЛЕЙ

Горбенко В. В. /к.т.н./, Винник И. А.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт».

Показана целесообразность утилизации никельсодержащих отходов, полученных после электроэрозионной обработки сплавов. Рассмотрены явления, происходящие при данной обработке и физические характеристики отходов – продуктов эрозии. Установлены оптимальные условия проведения процесса восстановления, при которых достигается высокий выход металлической основы. Показана целесообразность применения новой комплексной добавки к чугунам.

It is shown the necessity of utilization of nickel containing waste formed after alloys electroarcing. Physical effects taking place during this processing and characteristics of wastes as erosion products are considered. Optimal conditions for this reduction process in order to receive high yield of metallic base are determined. Necessity of application new complex additive of machine parts is shown.

Длительное время предприятия машиностроительного комплекса, цветной и черной металлургии Украины развивались без должного учета экологических последствий на окружающую природную среду. Несмотря на некоторые меры, принимаемые предприятиями по защите биосферы от воздействия токсичных веществ, экологическая обстановка в районах расположения этих предприятий остается крайне напряженной. Это связано с устаревшими технологическими процессами, износом основного оборудования, отсутствием или несовершенством процессов утилизации образующихся отходов. Данные промышленные комплексы являются градообразующими, что влечет за собой решение целого ряда проблем, таких как, обеспечение населения питьевой водой, захоронение и переработка бытовых и промышленных отходов, решение других экологических проблем.

Одной из таких проблем является утилизация твердых отходов – продуктов эрозии образующихся при электроэрозионной обработке материалов. Данный метод используется при обработке ответственных деталей сложной конфигурации, изготовленных из легированных сталей и сплавов цветных металлов, в частности никелевых. В состав продуктов эрозии входят также соединения хрома, вольфрама, молибдена, титана и др. Образующиеся в сравнительно небольшом количестве данные отходы накапливаются на территориях предприятий.

Отсутствие комплексной технологии их утилизации приводит к загрязнению окружающей природной среды. Основные составляющие отходов являются токсичными, что подтверждается значениями их предельно-допустимых концентраций (ПДК). Основным компонентом изучаемых отходов является никель. ПДК никеля и его оксида в воздухе составляет $0,001 \text{ мг/м}^3$, в воде – $0,1 \text{ мг/л}$, в почве – 4 мг/кг [1]. Воздействие на живые организмы соединений, входящих в отходы, приводит к негативным последствиям. Соединения металлов, попадая в плодородные земли, нарушают взаимосвязь в трофических цепях и, таким образом, вызывают

нежелательные изменения в них. Канцерогенное действие никеля связано с внедрением его в клетки, где он вызывает нарушения ферментных и обменных процессов. Никель, связываясь с РНК, вызывает нарушение структуры и функции нуклеиновых кислот [2]. Поэтому, накопленные в отвалах отходы представляют собой экологическую опасность.

Предприятия вынуждены производить оплату за загрязнение земельных ресурсов.

В Украине практически нет сырьевой базы многих цветных металлов, а отсутствие технологии утилизации приводит к безвозвратной потере ценных компонентов. Входящие в состав отходов металлы, такие как никель, хром, молибден, вольфрам, титан являются основными легирующими элементами в сталях и чугунах [3]. Известно, что наиболее эффективным методом комплексного улучшения эксплуатационных характеристик железоуглеродистых сплавов является легирование. Это происходит за счет одновременного воздействия на внутреннее строение и свойства фаз. То есть, возможно без дополнительных капитальных затрат оказывать значительное воздействие на свойства железоуглеродистых сплавов.

Однако, данное направление сдерживается экономическими и ресурсными факторами. Использование данных отходов в качестве вторичного сырья имеет важное значение для дальнейшего развития народного хозяйства Украины, в частности, использование никельсодержащих отходов, полученных после электроэрозионной обработки деталей, в качестве легирующих добавок к чугунам и сталям является актуальной научно-технической проблемой.

На кафедре «Охрана труда и окружающей среды» совместно с кафедрой «Литейного производства» разработана технология получения комплексных легирующих добавок из отходов электроэрозионной обработки никелевых сплавов.

На первом этапе исследований изучались процессы, происходящие при электроэрозионной обработке. Удаление металла с обрабатываемой заго-

товки происходит под действием энергии импульса тока, которая выделяется в течение весьма короткого времени при высоких плотностях. В процессе обработки изменяется структура и свойства поверхностного слоя, происходит износ электрод-инструмента и разложение рабочей жидкости.

Материал с поверхности заготовки удаляется в твердой, жидкой и газообразной фазах. Образование оксидов происходит за счет взаимодействия кислорода среды, в которой происходит обработка, с поверхностью расплавленных отдельных более крупных или мелких частиц, которые выбрасываются с пораженной разрядом поверхности электрода. Возможная конденсация вещества из газообразного состояния, металлический пар и кислород, способствуют росту кристаллов оксидов на поверхности частицы в процессе ее кристаллизации.

Химический состав продуктов эрозии (таблица 1) выполнен с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора «СПРУТ».

Таблица 1.

Химический состав продуктов эрозии.

Продукты эрозии	Массовая доля элементов, %						
	никель	хром	железо	молибден	вольфрам	титан	кобальт
	63	17,35	6,36	5,57	3,6	3,35	0,73

Был выполнен также электронно-микроскопический и рентгенофазовый анализы продуктов эрозии [4], которые позволили установить, что в состав отходов входят твердые растворы металлов и их оксиды.

Основная задача переработки состоит в наиболее полном восстановлении продуктов эрозии до металлической основы. В соответствии с этим предложен высокотемпературный процесс восстановления.

Для определения направления и полноты протекания реакций восстановления использовалось изменение свободной энергии Гиббса [5].

Рассмотрены восстановительные процессы со следующими восстановителями: твердый углерод (C), оксид углерода (CO) и водород (H₂).

Расчет изменения свободной энергии Гиббса был произведен для оксидов наиболее вероятно образующихся при электроэрозионной обработке. Результаты исследований позволили сделать вывод о том, что лучшим восстановителем при температуре более 1000K является оксид углерода.

В процессе восстановления образующаяся газовая фаза приводит к тому, что действительным восстановителем оксидов является не столько твердый углерод сколько оксид углерода (CO). Непрерывная регенерация оксида углерода приводит к тому, что в процессе участвуют два восстановителя.

Таким образом, для создания восстановительной среды использовался твердый углерод.

Температуры начала восстановления оксидов металлов углеродом рассчитаны по методике приведенной в работе [5]. Методика основана на по-

ложении металлов в ряду по химическому сродству к кислороду.

В работе [6] указывается, что подвижность частиц в кристаллической решетке оксидов металлов, согласно Г. Тамману, становится заметной при температурах, составляющих половину от температур плавления. Экспериментальные данные позволяют утверждать, что получение твердых продуктов восстановления с более или менее равновесной кристаллической структурой из оксидов металлов переменной валентности начинается около 1300K.

Одновременно с процессом восстановления оксидов происходит процесс сплавления твердых растворов металлов. Так как самое большое процентное содержание в отходах никеля (63%), то для достижения в процессе восстановления жидкой фазы выбирается температура 1773K.

Использовать для данного процесса более высокую температуру нецелесообразно, в связи со значительным увеличением энергетических затрат и возрастания летучести некоторых составляющих компонентов.

Для увеличения площади контакта составляющих компонентов с восстановителем, продукты эрозии были измельчены.

В качестве восстановителя использовался углерод в виде мелкоизмельченного электродного боя.

Процесс восстановления продуктов эрозии проводился в криптоловой печи в корундовых тиглях при температурах 1350, 1500°C в течении 30 - 120 минут с интервалом в 30 минут.

Толщина слоя продуктов эрозии была выбрана от 4 до 10мм.

При достижении в печи заданной температуры вводили тигель с шихтой и выдерживали требуемое время. После этого охлаждали на воздухе и отделяли металлическую основу от шлака вручную.

Для повышения точности и уменьшения объема экспериментальных исследований было применено математическое планирование эксперимента. Проведен дробный факторный эксперимент.

План модели описывался полиномами первого порядка. Линейная модель процесса восстановления в общем случае имеет вид:

$$y(x, a) = a_0 + a_1x_1 + \dots + a_nx_n,$$

где y – выходная функция процесса восстановления;

a_i – оценки коэффициентов модели;

x_i – факторы, влияющие на процесс восстановления.

В рассматриваемом плане каждый фактор принимает значения только на двух уровнях, которые можно обозначить +1 и -1.

Множество точек, расположенных в n -мерном пространстве, с координатами +1 (+) или -1(-), называется полным факторным планом типа 2^n . Число точек в этом плане $N=2^n$.

С увеличением факторного пространства n растет число опытов $N=2^n$ полных факторных планов. Соответственно при больших значениях n эти планы оказываются практически неприемлемыми. Дробный факторный план (ДФП) отличается от

полного факторного плана (ПФП) тем, что позволяет существенно сократить количество опытов. ДФП составляет часть ПФП 2ⁿ.

Дробный факторный эксперимент проведен по вышеуказанной методике. В качестве факторов выбраны: температура, время, количество восстановителя и толщина слоя.

Построение математической модели производилось методом наименьших квадратов.

В качестве независимых переменных выбраны: температура, °С (x_1), количество восстановителя, % (x_2), толщина слоя, мм (x_3). Общий вид модели - линейный:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3;$$

где a_i - оценки коэффициентов модели, рассчитываемые на основании реализации плана дробного факторного эксперимента 2³⁻¹;

y - выход продукта реакции в течение времени, %.

Математическая модель позволила определить оптимальные условия получения восстановленной металлической основы. Такая основа представляет собой лигатуру, содержащую в основном Ni (54 - 64%), а также Cr (11 - 15%), Mo (3 - 7%), W (2 - 4%) и в малых количествах Co, Ti, Fe. Данная лигатура может использоваться в качестве легирующей добавки к сталям и чугунам.

Авторами, в частности, было проведено полупромышленное испытание по применению полученной лигатуры при микролегировании серого чугуна [7].

В качестве базового чугуна выбран серый чугун с пластинчатым графитом. Данный выбор обусловлен тем, что отливки из серого чугуна с пластинчатым графитом составляют до 80% общего объема чугунолитейного литья. Это один из наиболее распространенных литейных сплавов.

Но так как химический состав чугуна является факультативным и самостоятельно устанавливается заводом-изготовителем, то для исследования взят микролегированный чугун марки СЧ20.

В производственный ритм работы плавно-заливочных участков литейных цехов технология микролегирования не вносит особых сложностей. Даже при использовании относительно тугоплавких металлов и сплавов, в качестве регуляторов структуры и свойств, процесс микролегирования сравнительно легко осуществляется непосредственно в ковше при практически неизменном составе исходного чугуна.

За счет введения небольших количеств (до 0,1%) некоторых элементов, в данном случае хром и никель, существенно изменяется структура и свойства чугуна.

Шихтовые материалы, применяемые при выплавке чугуна, подобраны таким образом, чтобы химический состав получаемого чугуна соответствовал рекомендуемому ГОСТом.

Правильный выбор шихтовых материалов, учитывающий такие факторы, как физико-химическое состояние, их качество, наличие аномальных первородных структур, элементов примесей и др., поз-

воляет получить высококачественные марки чугуна.

В экспериментальной плавке микролегирование чугуна проводили с помощью полученной легирующей добавки. Это позволило произвести полную замену ферроникеля и частично - феррохрома.

Введение комплексной лигатуры привело к изменению формы графита: графит стал более тонкопластинчатым и более равномерно распределенным по металлической матрице. Длина пластин практически не изменилась. На металлическую матрицу введение комплексной присадки практически не сказалось.

После замены ферроникеля и частичной замены феррохрома на полученную лигатуру, при плавке чугуна марки СЧ20, был получен чугун со структурой подобной базовому чугуну с улучшенными механическими свойствами: предел прочности на растяжение и твердость увеличены на 12,5% на 5% соответственно.

Целесообразность утилизации указанных отходов и применение продуктов переработки в качестве легирующей добавки подтверждаются эколого-экономическими расчетами.

Переработка твердых отходов позволит исключить их складирование на территории предприятия и не производить возмещение ущерба за загрязнение земельных ресурсов.

Использование полученной комплексной присадки позволит снизить себестоимость чугуна на 8,2%.

Литература

1. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающую среду. Справочник. / Сост. Дмитриев М.Т., Карнина Н.И., Пинигина И.А. - М.: Химия, 1983. - 338с.
2. Вредные вещества в промышленности: Справочник для химиков, инженеров, врачей. Т. 3. Неорганические и элементарные соединения. / Под. ред. Проф. Лазарева Н.В. и др. - Л.: Химия, 1974.- 608с.
3. Экономное легирование стали./Бабаскин Ю.З., Шипицын С.Я., Афтандилянц Е.Г. - Киев: Наук. Думка, 1987.-188с.
4. Демин Д.А., Горбенко В.В., Винник И.А. Оптимизация процесса восстановления продуктов эрозии, полученных после электроэрозионной обработки никелевых сплавов// Процессы литья. № 3, 2001, с.85.
5. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. -М.: Металлургиздат, 1956. - 516с.
6. Елютин В.П. Взаимодействие окислов металлов с углеродом. М.: Металлургия, 1976. - 359с.
7. Демин Д.А., Горбенко В.В., Винник И.А. Возможность замены ферросплавов применяемых для легирования чугуна, комплексной присадкой на основе никеля// Процессы литья. № 1, 2002, с. 24-28.